

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-108251

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

(51)Int.Cl.

B22D 11/00

B22D 11/04

B22D 11/20

C22C 1/02

C22C 9/00

C25C 1/12

C30B 21/02

(21)Application number : 07-134800

(71)Applicant : NIKKO KINZOKU KK

(22)Date of filing : 08.05.1995

(72)Inventor : KATO MASANORI  
OGATA TAKASHI  
OKAMOTO HARUMICHI

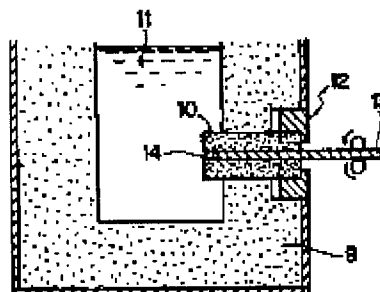
## (54) PRODUCTION OF COPPER PIPE MATERIAL FOR SUPER-CONDUCTIVITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a copper pipe material for super-conductivity having high RRR value (residual resistivity ratio) by continuously casting molten metal composed of high purity copper having the specific ppm or lower of silver and sulfur to make the pipe material.

CONSTITUTION: A graphite mold 10 is arranged so that the one end projects into molten metal 11, at the side wall of bottom part of a melting furnace 9 and a cooling structural body 12 is arranged at the other end of the graphite mold 10.

The pure copper rod 13 having smaller diameter than a hole is inserted into the hole arranged in the graphite mold 10. The high purity copper is melted in the melting furnace to make the molten copper 11. The solidified pipe is continuously drawn out to produce the pipe. Then, the molten copper 11 is composed of the high purity copper having  $\leq 1$ ppm silver and  $\leq 0.5$ ppm sulfur. This pipe is produced by casting pulse drawing method. By this method, the stable quality product can be obtd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.05.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-108251

(43)公開日 平成8年(1996)4月30日

(51)Int.Cl. <sup>e</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 D 11/00	F			
	H			
11/04	1 1 4			
11/20	A			
C 2 2 C 1/02	5 0 3 B			

審査請求 有 発明の数 1 FD (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-134800  
(62)分割の表示 特願昭62-211287の分割  
(22)出願日 昭和62年(1987) 8月27日

(71)出願人 592258063  
日鉱金属株式会社  
東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72)発明者 加藤 正憲  
東京都港区赤坂1丁目12番32号 日本鉱業株式会社内

(72)発明者 緒方 俊  
埼玉県戸田市新首南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社内

(72)発明者 岡本 晴道  
埼玉県戸田市新首南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社内

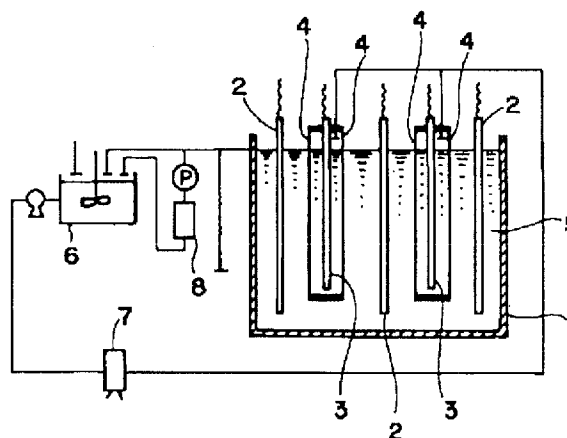
(74)代理人 弁理士 村井 卓雄

(54)【発明の名称】 超電導用の銅管材の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 RRRが高い超電導用銅管材を製造する。

【構成】 鋳型 10 の一端は溶解金属浴 11 内に突出し、他端は冷却構造体 12 に接した構造を有する連続鋳造装置を用いて、銀が 1 p p m 以下及びイオウが 0. 5 p p m 以下である高純度銅よりなる溶湯を連続鋳造して管材とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鑄型の一端は溶解金属浴内に突出し、他端は冷却構造体に接した構造を有する連続鑄造装置を用いて、銀が1ppm以下及びイオウが0.5ppm以下である高純度銅よりなる溶湯を連続鑄造して管材とすることを特徴とする超電導用の銅管材の製造方法。

【請求項2】 管材が鑄造後、引き抜き加工及び／又は焼鈍されていることを特徴とする請求項1記載の超電導用の銅管材の製造方法。

【請求項3】 鑄造がパルス引き抜きにより行われることを特徴とする請求項1又は2記載の超電導用の銅管材の製造方法。

【請求項4】 管材が一方凝固又は単結晶化されていることを特徴とする請求項1から3までの何れか1項記載の超電導用の銅管材の製造方法。

【請求項5】 鑄造速度が5～150mm/分であることを特徴とする請求項1から4までの何れか1項記載の超電導用の銅管材の製造方法。

【請求項6】 前記溶湯は、予め電気分解により得られた電気銅又は相当品を鉍酸電解液中で電解して得た電気銅から成ることを特徴とする請求項1から5までの何れか1項記載の超電導用の銅管材の製造方法。

【請求項7】 電解液中の脱銀を陽極側から排出された電解液と金属銅を接触させ、及び／又は塩素イオンを用いることにより行うことを特徴とする請求項6記載の超電導用の銅管材の製造方法。

【請求項8】 陽極と陰極を隔膜で区分し、陽極側からの排出液を脱銀した後、陰極室に循環給液することを特徴とする請求項6記載の超電導用の銅管材の製造方法。

【請求項9】 脱銀後電解液を孔径0.1μ～2μの部分で濾過することを特徴とする請求項8記載の超電導用の銅管材の製造方法。

【請求項10】 電解液の鉍酸として硝酸を用いることを特徴とする請求項6から9までの何れか1項記載の超電導用の銅管材の製造方法。

【請求項11】 電解液として硫酸を用い、短周期PR電解を行うことを特徴とする請求項6から10までの何れか1項記載の超電導用の銅管材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は超電導用の銅管材の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】超電導線であるタンタルニオブ等を包含する銅管材としては、RRR値(残留抵抗比)が4N(99.99%)銅で200程度であり、また、特殊な処理によりRRR値が500程度ものも商品化されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、鋭意検

討の結果、上記RRR値のより高い銅管材の製造方法について、以下の発明をなした。

【0004】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、鑄型の一端は溶融金属浴内に突出し、他端は冷却構造体に接した構造を有する連続鑄造装置を用いて、銀が1ppm以下及びイオウが0.5ppm以下である高純度銅よりなる溶湯を連続鑄造して管材とする超電導用の銅管材を製造する方法、管材が鑄造後伸線及び／又は焼鈍されている上記記載の超電導用の銅管材の製造方法、鑄造がパルス引き抜きにより行われる上記記載の超電導用の銅管材の製造方法、管材が一方凝固又は単結晶化されている上記記載の超電導用の銅管材の製造方法、鑄造速度が5～150mm/分である上記記載の超電導用の銅管材の製造方法、溶湯に用いる高純度銅は、予め電気分解により得られた電気銅又は相当品を鉍酸電解液中で電解して得た電気銅である上記記載の超電導用の銅管材の製造方法、電解液中の脱銀を陽極側から排出された電解液と金属銅を接触させ及び／又は塩素イオンを用いることにより行う上記記載の超電導用の銅管材の製造方法、陽極と陰極を隔膜で区分し、陽極側からの排出液を脱銀した後、陰極室に循環給液する上記記載の超電導用の銅管材の製造方法、脱銀後電解液を孔径0.1μ～2μの部分で濾過する上記記載の超電導用の銅管材の製造方法、電解液の鉍酸として硝酸を用いる上記記載の超電導用の銅管材の製造方法、電解液として硫酸を用い、短周期PR電解を行う上記記載の超電導用の銅管材の製造方法に関する。

【0005】

【作用】この発明は、銀が1ppm以下及びイオウが0.5ppm以下の高純度銅よりなり望ましくは銀が0.1ppm以下、イオウは0.01ppm以下であり、さらに望ましくは一方凝固又は単結晶化されている超電導用高純度銅管を製造するために、鑄型の一端は溶湯金属浴内に突出し、他端は冷却構造体に接した構造を有する連続鑄造装置を用いて、銀が1ppm以下及びイオウが0.5ppm以下である高純度銅よりなる溶湯を連続鑄造して鑄造体を得、これを必要に応じて伸線加工及び／又は焼鈍する方法である。

【0006】この方法では、鑄型の一端が溶融高純度銅浴内に突出させた鑄型を用いることにより、別の加熱手段を用いる必要がなくなり、過剰加熱をすることなく、溶湯の入口側近くで凝固面を保持できる。又一方凝固又は単結晶化を容易に可能とし、鑄造速度を遅くすると単結晶も製造することができる。

【0007】鑄型の他端は冷却構造体に接しているため、鑄型出口部で溶融金属は全く存在しない。これによりブレークアウトのない連続鑄造を可能とする。

【0008】さらに、ブレークアウトがなく、結晶粒の大きな鑄造体を得るために、上記鑄造をパルス引き抜き

で行なうと、安定な操業及び安定な品質の製品を得ることができる。

【0009】パルス引き抜きとは、一定時間引き抜きを停止し、その後引き抜きを行なう方法を繰り返すものである。例えば、2～10秒間で引き抜きを停止し、0.1～1秒間で引き抜くという断続的引き抜き方法である。又、パルス引き抜きを用いれば鑄型が後出の図5のような形の熔融金属炉内に一部突出している場合でも一方向凝固又は単結晶化されたものが得られる。

【0010】好適な鑄造速度は5～150mm/分で、特に好ましくは10～70mm/分である。粒界の極めて少ない銅材が得られるからである。鑄造速度とは、引き抜き時間で引き抜き長さを割った値であるが、パルス引き抜きを採用する場合には停止時間と引き抜き時間の合計時間で引き抜き長さを割った値である。

【0011】上記の連続鑄造において、不活性ガス又は中性ガスを熔融金属の凝固界面近傍に吹き込むことにより凝固界面近傍の温度勾配を強くでき、一方向凝固が好ましく行われる。

【0012】本発明の連続鑄造で用いられる溶湯は、予め電気分解により得られた電気銅又は相当品を後述の如き電気分解液中で電解して得られた高純度電気銅より成る。

【0013】以上の連続鑄造をより好ましく行なうためには、鑄型の材料として熱良導体の耐火物を用いるのが好ましい。例えば窒化珪素、炭化珪素、黒鉛等である。黒鉛を用いた場合には、製品の酸素濃度が3ppm前後に低下する。

【0014】この発明に用いる鑄造装置は、溶解炉又は保持炉の側壁に鑄型を設けたもの、或いは溶解炉又は保持炉に対して垂直方向に鑄型を設けたもののいずれでもよい。

【0015】この発明における製品の大きさとしては、あまり大径のものは適さない。これは鑄型の温度が熔融金属或いは半固体金属に伝わる範囲の製品大きさであることが、一方向凝固或いは単結晶化を可能にするからである。

【0016】上記連続鑄造の溶湯に用いる高純度銅は、予め電気分解により得られた電気銅又は相当品を鉍酸電解液中で電解して得られた電気銅を用いる。電解液の鉍酸としては硝酸もしくは硫酸を用いる。硝酸の電解浴の場合は、製品中にイオウが混入しにくい、硫酸電解浴の場合はイオウが混入しやすいので、例えば短周期PR電解で行うことが好ましい。電着時の電流密度は、0.2～10A/dm<sup>2</sup>、保持時間10μsec～2000msec、電着銅の溶解時の電流密度は0.05～5A/dm<sup>2</sup>、保持時間10μsec～1000msecとするのが好ましい。より好ましくは、電着時の電流密度は1～6A/dm<sup>2</sup>、保持時間は0.1～60msec、電着銅の溶解時の電流密度は0.2～3A/dm

<sup>2</sup>、保持時間は0.1～60msecである。

【0017】硝酸電解浴で処理する方法の場合、硝酸の濃度はpH:3以下に保持されるよう調整される。好ましくはpH:1.5～2.0に調整される。

【0018】又、電解時は、陽極と陰極を隔膜で区分することが好ましい。隔膜の主目的は、陽極の溶解によって生じる不純物と陰極との隔離である。上記不純物は沈降する固形物、懸濁する固形物及び溶存物とに大別される。隔膜材としては、イオン交換膜、布地、セラミック等があるが、耐酸性の布地例えばテビロン、テトロン等の化繊布が好ましい。

【0019】陽極側からの排出液は金属銅と接触させること及び/又は塩酸等の塩素イオンを存在させることによって液中の銀の除去を行なう。又、必要に応じて排出液を活性炭槽に通過させるとよい。又、脱銀後、液を孔径0.1～2μの濾材で濾過することによって不純物がより好ましく除去できる。

【0020】このような再電解処理を行うことによって得られた、銀が1ppm以下及びイオウが0.5ppm以下、又酸素含量も6ppm前後の高純度銅を前記鑄造法によって鑄造したものを必要に応じて更に伸線加工及び/又は焼鈍すれば、超電導用の銅管材としての優れた特性が得られる。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、この発明における超電導用の銅管材は銀が1ppm以下及びイオウが0.5ppm以下の高純度銅から成り、これは例えば図1に示す如き装置により、電気銅を電解処理することによって精製され、上述の如き連続鑄造装置を用いて鑄造することにより得られる。通常が多結晶であると、RRR値は4000であり、一方向凝固であると6000、単結晶であると9000前後と極めて高い値を示す。この発明を図面を参照して以下実施例により詳細に説明する。

【0022】

【実施例】図1において、1は電解槽、2は電気銅よりなる陽極、3は陰極で、硝酸を主とする電解液5中に浸漬されている。陰極3は隔膜4で囲まれている。6は攪拌槽で、電解槽1よりくみ出された電解液は攪拌槽6に入り、必要により或程度の新液が補給されて、濾過槽7に入る。濾過槽7では塩酸等の塩素イオン存在下で電解液と金属銅とを接触させて液中の銀の除去を行う。8は活性炭槽である。

【0023】具体的な一例を示すと、電気銅(成分品位、Ag:13.9ppm、S:11.0ppm、As:0.5ppm、Sb:0.3ppm、Pb:0.7ppm、O:10ppm)を陽極2とし、Tiを陰極3として、同陰極3の周囲にテトロン(TR84501、商品名、北村製布製)を配した電解液を陽極室と陰極室とに区分し、陰極3を隔離する隔膜4とした。電解液5の流れは、陽極室より排出された不純電解液が、脱銀処

理され引き続き陰極室に給液されるようにした。脱銀処理は電解液中に塩素濃度を塩酸添加で $1000 \pm 10 \text{ mg/l}$ とし、濾過槽7中で金属銅に電解液を4.0時間接触させて行った。脱銀処理後液を孔径 $0.2 \mu$ のミリポアフィルタで濾過し、陰極室に給液する方法をとった。陰極表面積当たりの給液量は $1.65 \text{ cm}^3/\text{時間}$ とした。電解浴は銅 $50 \text{ g/l}$ 硝酸浴とし、pHは1.7に維持した。電解浴温は $22 \sim 27^\circ\text{C}$ とした。電流密度は $1.0 \text{ A/dm}^2$ とし、陽極2、陰極3間距離は $40 \text{ mm}$ とした。連続10日間通電後陰極3を引き上げて、Ti板から電着銅を剥がし、洗浄乾燥を行い、目的の高純度銅を得た。この高純度銅はイオウ： $0.05 \text{ ppm}$ 以下、銀： $0.3 \text{ ppm}$ 、Fe： $0.05 \text{ ppm}$ 以下、O： $6 \text{ ppm}$ 等極めて高純度のものであった。

【0024】この高純度銅を図2に示す鑄造装置により、一方向凝固を行った。図2中9は溶解炉で、底部側壁にグラファイト鑄型10を一端が熔融金属浴11内に突出するように設け、又グラファイト鑄型10の他端には冷却構造体12を設けてある。

【0025】まず、グラファイト鑄型10に設けた直径 $11 \text{ mm}$ の孔内に外径 $10.6 \text{ mm}$ の純銅棒13を端部が熔融金属供給側より $1 \text{ cm}$ 引込むように挿入しておく。溶解炉9内には前述の高純度銅を溶融して熔融金属浴11として入れ、 $1250^\circ\text{C}$ に昇温して保持する。冷却構造体12に8リットル/分の水を通じ高純度銅の凝固位置を鑄型内の熔融金属供給側に設定した。そして、凝固した管を連続的に0.5秒で $1.5 \text{ mm}$ 引き抜き、その後4秒停止とするパルス引き抜きを行った。

【0026】この結果得られた高純度銅の管（イオウ： $0.05 \text{ ppm}$ 以下、銀： $0.3 \text{ ppm}$ 以下、O： $3 \text{ ppm}$ ）は、結晶粒界のほとんどない単結晶に近いものであった。これにTa、Nb線を詰め、引き抜き加工し超電導体を得た。銅管のRRR値は $9000$ と高いものであった。

【0027】図3は連続鑄造装置の他の例で、垂直方向に引き出す形式のものであるが、グラファイト鑄型10の途中に不活性ガス導入管15を開口させ、連続鑄造過程において、不活性ガスを導入し、該不活性ガスにて鑄\*

\*造管の表面を覆いながら熔融金属浴中へ噴出させた。そして、熔融金属浴を攪拌し、温度及び不純物成分のバラツキをなくす働きをさせた。なお、不活性ガスが熔融金属浴側のみに放出されるような鑄造管の出口側にガスシール16を施した。凝固した管を $20 \text{ mm/分}$ でピンチロールにより連続的に引き抜いた。不活性ガスの供給は図4に示すようにグラファイト鑄型10内の溶湯の凝固界面に行ってもよい。

【0028】この結果得られた高純度銅管は一方向凝固のものであり、結晶粒径が $2 \sim 5 \text{ mm}$ と極めて大きく表面が滑らかなものであった。このようにして得られた銅管に、Ta、Nb線を詰め、引き抜き加工し、超電導体を製造した。銅管のRRR値は $6000$ と高いものであった。

【0029】図5は連続鑄造装置の他の例を示すもので、鑄型10が熔融金属浴11内に一部突出している形式のものであり、この場合には前述のパルス引き抜きが特に有効である。なお、図5中17は外気温の影響を少なくするために設けた保温用発熱体である。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の出発原料である高純度電解銅を得る装置の一例を示す説明図である。

【図2】この発明に用いる連続鑄造装置の一例を示す説明図である。

【図3】連続鑄造装置の例を示す説明図である。

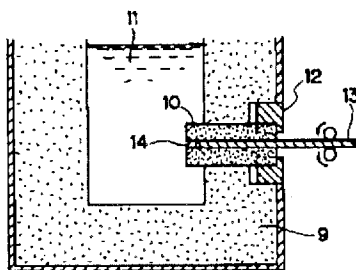
【図4】連続鑄造装置の例を示す説明図である。

【図5】連続鑄造装置の例を示す説明図である。

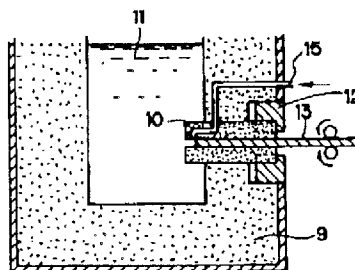
【符号の説明】

- 1 電解槽
- 2 陽極
- 3 陰極
- 4 隔膜
- 5 電解液
- 6 攪拌槽
- 7 濾過槽
- 10 グラファイト鑄型
- 11 熔融金属浴
- 15 不活性ガス導入管
- 16 ガスシール

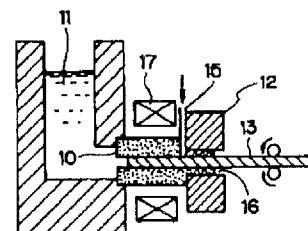
【図2】



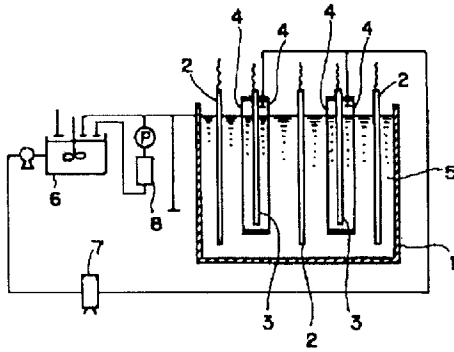
【図4】



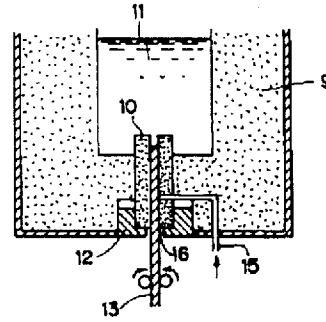
【図5】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 2 C 9/00

C 2 5 C 1/12

C 3 0 B 21/02

識別記号

Z A A

弁内整理番号

9269-4K

F I

技術表示箇所